

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЛИГАТУРЫ ТИТАН-ОЛОВО

В.А.Лебедев, А.Е.Киреев, В.В.Поляков

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина», Россия, v.a.lebedev@urfu.ru

Титан и титановые сплавы находят основное применение в военной промышленности [1], особенно в авиации и ракетной технике, где основное значение имеет малый вес деталей конструкции. Их область применения – от цистерн для ракетного топлива с жидким кислородом до деталей компрессоров ракетных двигателей, работающих при температурах от $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+482\text{ }^{\circ}\text{C}$. В данном интервале температур работают большинство деталей самолётов, например, обшивка, турбины реактивных двигателей, крепления, лонжероны и другие детали фюзеляжа

В таблице представлены примеры использования оловосодержащих титановых сплавов в авиастроении, а также состав данных сплавов [2].

Таблица

Состав и назначение титановых сплавов

Сплав	Номинальный химический состав (Ti – остальное), % масс.	Назначение
BT5-1	5Al–2,5Sn (США)	Литые и сварные детали, в том числе для криогенной техники
BT18У	6,5Al–4Zr–0,5Mo–1Nb–2Sn–0,15Si	Диски и лопатки компрессоров газотурбинных двигателей, рабочая температура до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$
BT8	6,5Al–3,5Mo–0,25Si–1,3Sn–1,3Zr	Диски и лопатки компрессоров ГТД с рабочей температурой до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$
BT25У	6,5Al–3,8Mo–3,8Zr–2Sn–0,6W–0,3Si	То же, до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, длительный ресурс
BT30	11,5Mo–4,5Sn–6Zr (Англия)	Крепёж холодной высадки

Сплавы титана с α -структурой легируют Al, Sn и Zr[3]. Они отличаются повышенной жаропрочностью, высокой термической стабильностью, малой склонностью к хладноломкости, обладают хорошей свариваемостью. Сплав Ti – 5 % Al – 2,5 % Sn один из лучших материалов для работы при криогенных температурах.

В системе Ti-Sn установлено существование четырех промежуточных фаз: Ti_3Sn (23 – 25 % (ат.) Sn), Ti_2Sn_3 (32,7 – 35,9 % (ат.)), Ti_5Sn_3 (37,5 % (ат.) Sn) и Ti_6Sn_5 (45,5 % (ат.) Sn). Соединение Ti_6Sn_5 существует в двух модификациях с температурой фазового перехода – $790\text{ }^{\circ}\text{C}$. Соединения Ti_3Sn и Ti_6Sn_5 плавятся конгруэнтно при температурах $1670\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1490\text{ }^{\circ}\text{C}$

соответственно. Фазы Ti_2Sn и Ti_5Sn_3 образуются по перетектическим реакциям при 1550 и 1505 °С. Растворимость Ti в жидком олове приведена ниже:

Температура, °С	880	810	515	320
Содержание Ti, % (ат.)	21,6	18,4	6,1	3,6

Наличие в системе Ti-Sn тугоплавких соединений затрудняет приготовление лигатур сплавлением компонентов. Нами для решения этой задачи предлагается использовать электролиз солевых расплавов, реализуемый при более низких температурах

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментов выбрана цезиевая эвтектика CsCl (0,455) – KCl (0,245) – NaCl (0,300) с температурой плавления (480 °С). Соли высушивали и переплавляли в герметичной кварцевой ячейке под вакуумом и в атмосфере аргона. Анодным растворением металлического титана задавали концентрацию его ионов в электролите. На 100 гр. цезиевой эвтектики растворили 0,89 г. Ti. Сплавлением компонентов приготовлен сплав Ti-Sn, содержание титана в котором по результатам эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой, OPTIMA 2000DV составило 9 мас. % Ti. Добавлением олова получен бедный сплав, содержащий 1,5 масс. % Ti.

Устройство экспериментальной ячейки показано на рис. 1

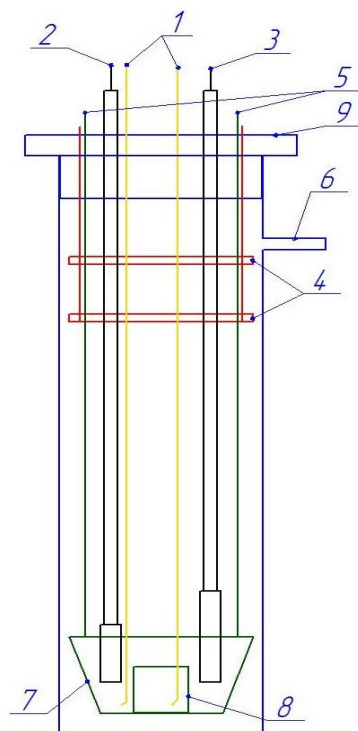


Рис.1. Экспериментальная ячейка: 1 – молибденовые токоподводы; 2 – термопара; 3 – электрод-сравнения; 4 – тепловые экраны; 5 – подвесы для тиглей; 6 – штуцер; 7 – большой тигель; 8 – малый тигель; 9 – резиновая пробка.

Результаты эксперимента. При 600 °С сняты катодная и анодная поляризации, изображённые на рис. 2 и 3. При снятии катодной поляризации богатого сплава в качестве электрода-сравнения использовали бедный сплав.

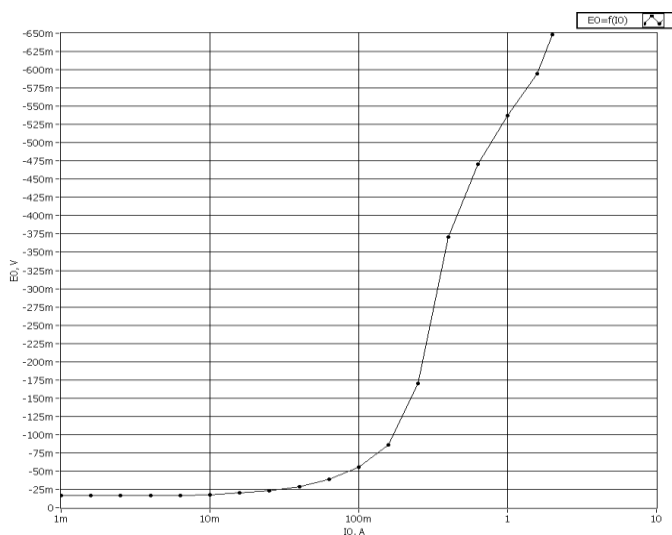


Рис.2 Катодная поляризация

На участке от $-0,016$ до $-0,365$ mV происходит разряд ионов титана. После достижения предельного тока разряда ионов Ti^{2+} ($0,25$ A/cm²) начинается соосаждение с титаном на сплаве щелочных металлов (скорее всего натрия).

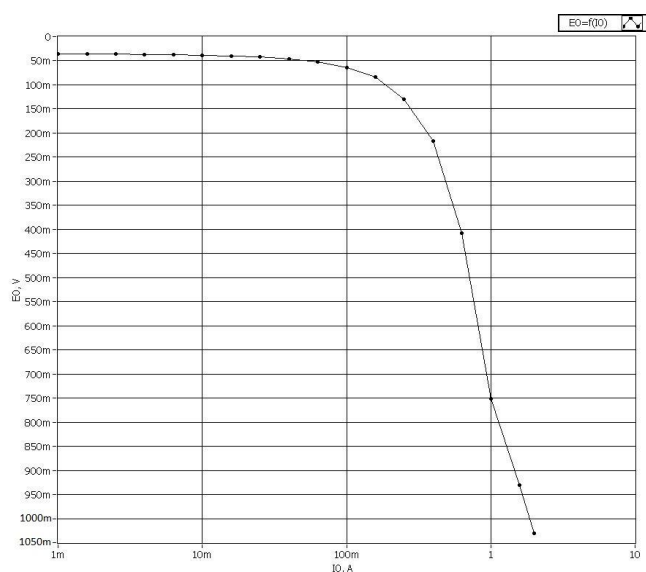


Рис.3. Анодная поляризация

Условный стандартный потенциал системы Ti^{3+}/Ti^{2+} , при котором концентрации этих ионов равны, наблюдается при токе 1 A/cm² и равен 0,75 В. При рабочем токе 0,25 A/cm² и потенциале анода 0,15В концентрация ионов Ti^{2+} при анодном растворении сплава более чем в сто раз превышает концентрацию ионов Ti^{3+} .

Стационарный электролиз вели при токе 0,25 А в течении 1 часа. Результаты измерения потенциалов под током и после отключения тока приведены на рис. 4.

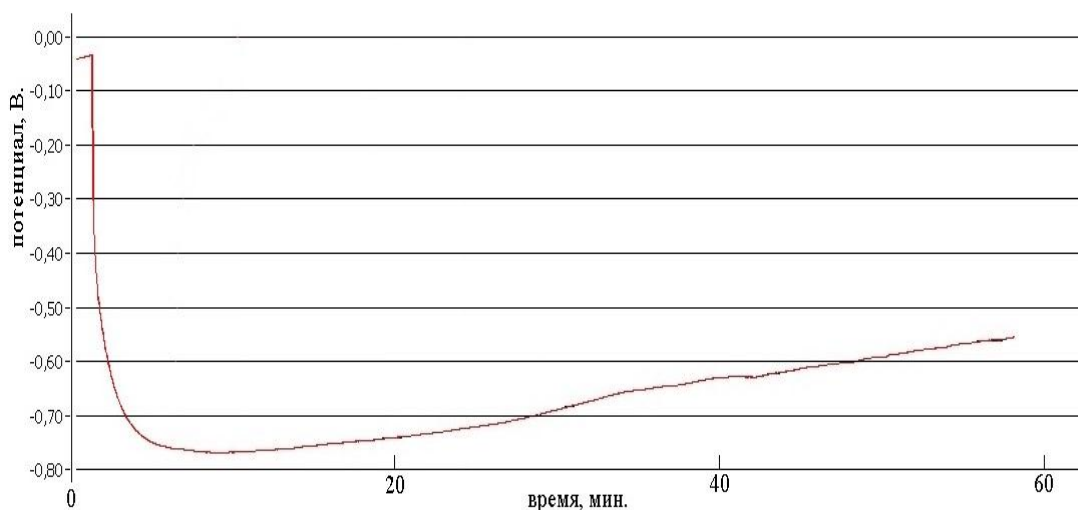


Рис. 4. Изменение потенциала при стационарном электролизе

После 7 минут электролиза потенциал катода стал постоянно уменьшаться в связи с развитием поверхности катода. Это подтверждает рис. 5, на котором видны дендритные образования продуктов электролиза на катоде.



Рис.5. Сплав после стационарного электролиза

Чтобы избежать разрастания поверхности сплава изучалась возможность проведения электролиза в пульсирующем режиме [4]. Электролиз вели при плотности тока $0,25 \text{ А/см}^2$. Результаты показаны на рис. 6.

Исследовали четыре последовательных режима импульсного электролиза. Периоды электролиза и отсутствия тока составляли: 4/4; 3/3; 5/5; 10/10 секунд. При всех 4-х режимах наблюдалось близкое изменение потенциалов катода во время импульсного электролиза -

непрерывное его увеличение без намерения к спаду. Полученные корольки сплавов имели ровную поверхность. Дендридообразование не наблюдалось.

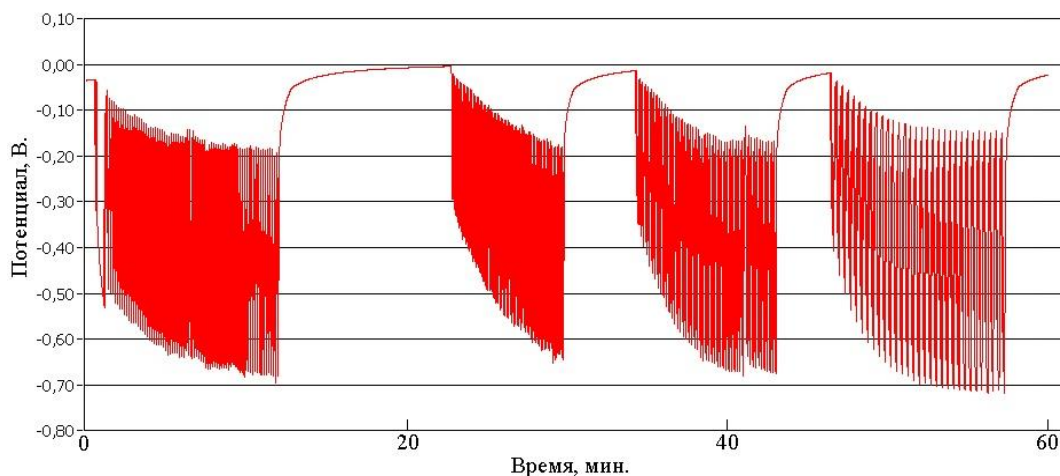


Рис.6. Изменение потенциалов при пульсирующем электролизе

Закключение. Изучена анодная и катодная поляризации жидких сплавов Ti-Sn в расплаве CsCl- KCl-NaC-TiCl₂, выявлены предельные токи осаждения титана на катоде и растворения титана из сплавов преимущественно по двухэлектронной схеме.

На основании поляризационных кривых выбраны режимы электролиза при 600⁰С, проведены опыты по получению титан-оловянных сплавов стационарным током и импульсным электролизом.

При стационарном электролизе наблюдали монотонное снижение потенциала катода, связанное с разрастанием поверхности сплава, что подтверждает фотография катодного продукта после электролиза.

Для устранения этого явления использован импульсный электролиз в режимах «электролиз/пауза»: 4/4, 3/3, 5/5, 10/10 секунды.

Импульсным током удалось снизить поляризацию катода и решить проблему с усвоением титана жидким сплавом и сохранением первоначальной поверхности катода.

Литература

1. Лебедев В.А. Металлургия титана: учеб. Пособие / В.А. Лебедев, Д.А. Рогожников. Екатеринбург : УМЦ УПИ, 2015. 194 с.
2. Глазунов С.Г. Титановые сплавы для авиационной техники и других отраслей промышленности / С.Г. Глазунов, К.К. Ясинский // Технология лёгких сплавов. 1993. № 7-8. С. 31 – 36.

3. Парфёнов О.Г. Проблемы современной металлургии титана / О.Г. Парфёнов, Г.Л. Пашков. Рос. Акад. Наук, Сиб. отд-ние, Ин-т химии и химической технологии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 279 с.

4. А.с. 387026 СССР. МКИ C22d 1/00. Способ электрохимического осаждения и рафинирования металлов /Гольдштейн С.Л., Лебедев В.А., Ничков И.Ф., Распопин С.П. Заявлено 05.IV.1971.Опубликовано 21.VI.1973.Бюллетень № 27.

УДК 669.85/.86

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА, КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК НИОБИЯ

Т. К. Сарсембеков

АО «Усть-Каменогорский титано-магний комбинат», г. Усть-Каменогорск, Казахстан,
turarskoda@gmail.com

Титансодержащее сырье, используемое для промышленного получения $TiCl_4$, в действительности, является комплексным. В нем, помимо титана, как основы, содержатся важные для современных отраслей техники элементы: ванадий, скандий, цирконий, а также ниобий и тантал. Идея их попутного извлечения представляется вполне естественной, учитывая устойчивый спрос и относительно высокие цены на ниобий, и его концентраты. В таблице 1 приведен состав некоторых типичных титансодержащих видов сырья, в которых присутствует ниобий. В странах СНГ основа сырьевой базы – ильменит и производимые на его основе титановые шлаки. Рутил – периодически используют в качестве запасного сырья.

Несложно убедиться, что в техническом и, особенно, в экологическом планах рутил для хлорирования предпочтительнее шлаков. Это было установлено на УКТМК, в 70-х годах, когда были выполнены исследования по переработке рутила в промышленных масштабах (руководитель М.К. Байбеков.) [1]. Из-за высокого содержания железа и других балластных элементов, отходы хлорирования подлежат обработке. Это одна из наиболее серьезных проблем титановой отрасли. Помимо негативного воздействия на природу с этим связаны потери оборотного хлора.

Объемы природного рутила, на порядок меньше чем ильменита. Однако, прогресс в технологии получения искусственного рутила свидетельствует, что в обозримом будущем он станет важным техногенным сырьем для производства $TiCl_4$ [2]. Тогда ресурсы ниобия из титанового сырья возрастут из-за особенностей способов получения такого рутила.

Для удобства экономических оценок попутные элементы условно распределены по группам, а коммерчески значимые элементы ранжированы по стоимости потенциально